

الباب السابع
المجموعة السادسة

الباب السابع

" المجموعة السادسة "

عناصر المجموعة السادسة

البولونيوم	التلوريوم	السيلينيوم	الكبريت	الأوكسجين	
Po	Te	Se	S	O	الرمز
$6s^2.6p^4$	$5s^2.5p^4$	$4s^2.4p^4$	$3s^2.3p^4$	$2s^2.2p^4$	المدار الخارجي
6, 4, 2	6, 4, 2	6, 4, 2	6, 4, 2	2	حالة التأكسد
-	+876	+947	+1000	+1310	طاقة التأين الأول
-	+1800	+2080	+2260	+3390	طاقة التأين الثاني
-	+3010	+3090	+3390	+5320	طاقة التأين الثالث
-	+3680	+4140	+4540	+7450	طاقة التأين الرابع
2.0	2.4	2.4	2.5	3.5	الكهروسالبية

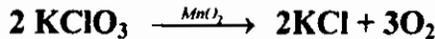
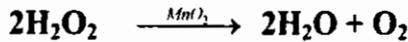
الخواص العامة :

نجد في هذه المجموعة إن الصفة اللافلزية لكل من العناصر الأربعة الأولى واضحة ، وهي تقريبًا أكثر وضوحًا في الأوكسجين والكبريت ، وعناصر هذه المجموعة مجتمعة تعرف باسم الجالكوجينات **Chalcogens** أي العناصر المكونة للخامات . والعنصر الخامس في المجموعة وهو البولونيوم يسلك بدرجة رئيسة كفلز ، ولكن بما أنه نشط إشعاعيًا وله عمر نصف قصير (^{210}Po ; $t_{1/2} = 138.4\text{days}$) ، فإن مركباته لم تميز بصورة جيدة .

الأوكسجين :

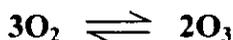
الأوكسجين ، هو العنصر الغازي الوحيد في المجموعة السادسة. له ثلاثة نظائر ذات وجود طبيعي، وهي ^{16}O (99.76%) و ^{17}O (0.04%) و ^{18}O (0.2%) وهو العنصر الأكثر شيوعًا في قشرة الأرض، يكون 46.6% من كتلة مركبات القشرة و 89% من كتلة الماء وحوالي 21% من كتلة الجو .

ولقد تم إنتاج كميات كبيرة من الأوكسجين في الصناعة بواسطة التقطير التجزيئي للهواء السائل، لكنه يحضر عادة في المعمل بإضافة بيروكسيد الهيدروجين إلى أوكسيد المنجنيز (IV) ؛ أو بواسطة تسخين كلورات (V) البوتاسيوم، وفي كل مرة يستعمل أوكسيد المنجنيز (IV) كعامل مساعد كما يلي :



ونلاحظ أن الأوكسيدات تتكون مع أغلب العناصر، حيث يعمل الأوكسجين كعامل مساعد باكتسابه الالكترونات. والحرارة ضرورية في العادة لهذه التفاعلات، لكن استعداد الأوكسجين للتفاعل مع الفوسفور الأبيض وثاني أوكسيد النيتروجين معروف جيدًا. ويعطي الأوكسجين ثلاثة أيونات مهمة، وهي أيون الأوكسيد، O^{2-} ، وأيون البيروكسيد، O_2^{2-} ، وأيون فوق الأوكسيد، O_2^- ، والأيونان الأخيران يتميزان بدرجة رئيسة في كيمياء الفلزات الكهروموجبية للمجموعتين الأولى والثانية .

وثلاثي أوكسجين (الأوزون) هو متآصل للأوكسجين ويتكون بضرب تفرغ كهربائي صامت خلال جو من الأوكسجين كما يلي :



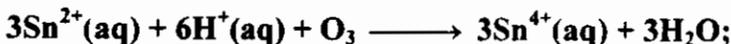
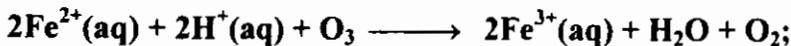
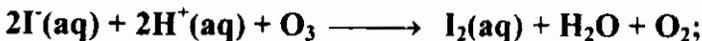
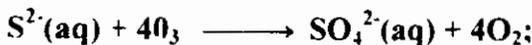
وهو يوجد في جو الأرض كنتيجة لتأثير الضوء فوق البنفسجي على الأوكسجين. ورغم وجوده في الجو بكميات ضئيلة فقط، فإن له دورًا حيويًا في حماية الحياة الحيوانية والنباتية من إشعاعات فوق بنفسجية مؤذية معينة. ومن استعمالاته الرئيسية استخدامه في تنقية الماء .

وثلاثي أوكسجين الغازي ديامغناطيسي، ويتحمل أن للجزيئية زاوية مقدارها 116.5° وأطوال رابطة مقدارها $0.128nm$. وتفاعلاته الكيميائية هي تفاعلات عامل مؤكسد قوي، حيث يختزل ثلاثي أوكسجين نفسه إلى الأوكسجين الجزيئي :



وهناك تفاعلات أخرى لكونه عامل مؤكسد قوي مثل : تحويل أيون الكبريتيد إلى أيون الكبريتات ، وأيونات الأيوديد في المحلول الحامضي إلى اليود .

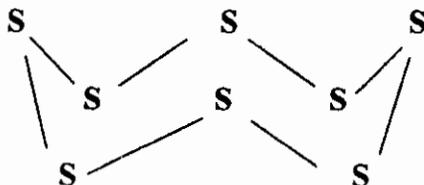
وأيونات الحديد (II) إلى أيونات الحديد (III)، وأيونات القصدير (II) إلى أيونات القصدير (IV) كما بالمعادلات الآتية :



ومع الزئبق ، يكون ثلاثي أوكسجين الزئبق (II) والذي له صفة غريبة في التصاقه بجدران الإناء الزجاجي .

الكبريت :

يوجد الكبريت بهيئات تأصلية مختلفة. والمتأصل الأكثر استقراراً هو الهيئة المعينية (α) ذات الشكل البلوري الأصفر حيث درجة انصهاره 122.8 مئوية . وعند درجة حرارة الانتقال 95.6 مئوية يتحول الكبريت المعيني إلى الهيئة أحادية الميل (B) (درجة الانصهار 119.25 مئوية) . ويغلي عند درجة حرارة 444.6 مئوية. وفي كلتا هاتين الهيئتين التأصلتين ، وفي الحالة السائلة كذلك، فإن الوحدة التركيبية هي الحلقة المجددة S_8 كما بالشكل التالي :



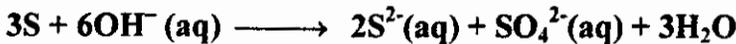
وعند درجات حرارة فوق درجة الانصهار مباشرة يكون السائل ذو اللون الأصفر الشاحب متحركاً ويتألف من الوحدات S_8 . وعند رفع درجة الحرارة إلى أعلى من ذلك، تزداد شدة لون السائل بسرعة، وعند حوالي 160 مئوية، تنكسر الحلقات S_8 مكونة سلاسل طويلة منعرجة (الكبريت - μ). وبين درجتي حرارة 160-180 مئوية تصل لزوجة السائل إلى حدها الأقصى بحيث لا يمكن سكه . كما أن العنصر الغازي يحتوي على مزيج من الوحدات S_8 و S_6 و S_4 و S_2 ، والتركيب الدقيق يعتمد على درجة الحرارة .

وتبين أنه يتم الحصول على الكبريت المطاط بسكب منصهر الكبريت (بين درجتي حرارة 250 350 مئوية مثاليًا) في الماء البارد ، ولهذا الكبريت طبيعة ليفية fibrous تتأله ، لدرجة رئيسية من الهيئة - μ . وعند تركه يتحول تدريجياً إلى الكبريت المعيني .

والكبريت عنصر فعال كيميائياً، يكون الكبريتيدات عادة بالاتحاد المباشر للعناصر. والفلزات ذات الكهروموجبية الكبيرة للمجموعتين الأولى والثانية تكون كبريتيدات أيونية بدرجة رئيسية وتحتوي على الأيون السالب S^{2-} ، بينما تكون أغلب العناصر الأخرى كبريتيدات تساهمية بدرجة أساسية ، بعضها يمثل جزئيات عملاقة ذات تراكيب قشرية أو سلسلية ثلاثية البعد. ويهاجم الكبريت بواسطة الأحماض المؤكسدة ، مثل ما يلي :



وبواسطة الفلويات كما يلي :



تركيب عناصر المجموعة السادسة :

نجد أنه لهذه العناصر التركيب الالكتروني الخارجي ns_2np_4 والأكسجين مقصور على التكافؤ 2 لعدم توفر مدارات d لديه. والعناصر الأخرى التي تحتوي على المستويات d المناسبة، تستغلها في توسيع حالات تأكسدها إلى +4 و +6 (مثل SO_2 و SO_3 و SF_6). وإن الميل في هذه العناصر لمنح أزواج الالكترونات، يتناقص ابتداءً من O إلى Te. والبولونيوم يماثل اليزموث، وهو العضو الأخير في المجموعة V، من حيث أن زوج الالكترونات S يسلك كزوج خامل.

ورغم مقاومة الأيون O^- العالية لاكتساب إلكترون ثاني فإن جميع الأكسيدات الأيونية البسيطة للفلزات ذات الكهروموجبية الكبيرة، تحتوي على الأيون O^{2-} خلافاً للأيون O^- .

وتبين أن انخفاض انتالبي الشبكية في حالة الكبريتيدات والسلينيديات والتلوريدات، يجعل تكوين مركبات أيونية من هذه العناصر أمراً أكثر صعوبة باستمرار. والصفة اللافلزية لهذه العناصر تتعكس بواسطة القيم العالية لطاقتات تأينها، والتي تحول دون تكوين أيونات موجبة.

كما أن قيم الكهروسالبية الكبيرة لهذه المجموعة ككل تزيد من توقعاتنا كثيراً بأن هذه العناصر ستكون لافلزية في سلوكها بدرجة سائدة.

وكذلك القابلية على السلسلية **Catenation** هي سمة لهذه العناصر، وخاصة الكبريت. فبالإضافة إلى التركيبين الحلقي والسلسلي اللذين يتتابهما الكبريت في حالته العنصرية، فهو يكون عدداً من المركبات متعددة الكبريت، تشمل ثنائي

الكلوريد متعدد الكبريت، S_nCl_2 ، حيث تتراوح قيمة n من 3 إلى 6 ، وأحماض
الثايونيك **Thionic acids**، $H_2S_nO_6$ حيث تتراوح قيمة n من 3 إلى 6 .

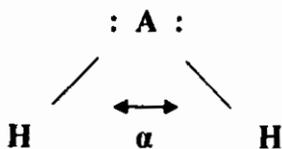
وللأوكسجين أقصى طول سلسلة من ثلاثة ذرات في الأوزون، أما السيلينيوم
والتلوريوم فيعطيان سلاسل قليلة قصيرة وغير مستقرة، مثل Se_2Cl_2 . ومثل ما
عليه الحال في عناصر المجموعة IV، فإن القابلية على السلسلية تعزي عن قرب
إلى انثالي الرابطة .

مركبات عناصر المجموعة السادسة :

I- الهيدريدات :

الهيدريدات H_2O و H_2S و H_2Se و H_2Te جميعها معروفة، وباستثناء
الماء، فإن جميعها مواد غازية ذات رائحة كريهة وسامة. وتبين إن الكهروسالبية
العالية للأوكسجين وتوفر زوجي الالكترونات المنفردة عليه في جزيئة الماء يجعل
الماء في الحالة السائلة ذا تجمع عالٍ بواسطة روابط هيدروجينية ضمنية وذا درجة
غليان عالية غير عادية . لكن درجات انصهار وغليان H_2S و H_2Se و H_2Te
تكون سلسلة متدرجة وتزداد قيمتها بازدياد الكتلة الجزيئية النسبية .

لكل من هذه الجزيئات الأربع ترتيب زاوي للذرات ، حيث تتناقص
الزاوية α ابتداء من H_2O إلى H_2Te كما يلي :

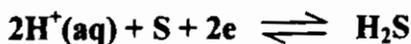


وبتتاقص كهروسالبية عناصر المجموعة السادسة، تبتعد الأزواج المترابطة
الإلكترونات عن الذرة المركزية، وبالنتيجة تكون قوى التتافر بينها أضعف
باستمرار. حيث التأثير المتبادل بين زوجي الإلكترونين المنفردين ، وكذلك بين
الأزواج المنفردة والأزواج المترابطة، يسبب بالنتيجة شذوذاً متزايداً باستمرار عن
زاوية الشكل رباعي الوجوه المنتظم والتي مقدارها $109^{\circ} 25'$.

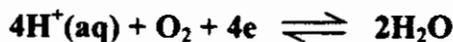
وثمة صفة عامة في جميع هذه الهيدريدات وهي قابليتها في السلوك
كأحماض ضعيفة. ويمكن تقدير القوى بالنسبة لهذه الأحماض بواسطة دورة
بورن - هابر مشابهة لتلك المشروحة عن المحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين،
وتزداد هذه القوى من H_2O إلى H_2Te . كما أن الأوكسيدات والكبريتيدات
والسليينات والتلوريدات يمكن اعتبارها أملاحاً مشتقة من هذه الأحماض
الضعيفة .

ووجد أن الاستقرار الحراري للماء عالي بصورة غير عادية مقارنة مع
مركبات الهيدروجين لبقية عناصر هذه المجموعة. وعند حوالي 2000 درجة مئوية
يعاني تجزواً طفيفاً فقط إلى عنصرية، بينما يتجزأ كبريتيد الهيدروجين
عند مروره خلال أنبوب ساخن. ويعزي هذا الفرق في الاستقرار إلى القوة
الأكبر للرابطة $O - H$.

ولقد وجد أن هناك ثمة تتاقص آخر بين الماء وكبريتيد الهيدروجين
هي قابلية الاختزال النسبية لهما. ويعزي هذا أيضاً إلى الفرق بين قوة الرابطين
 $O - H$ و $S - H$. فبينها كبريتيد الهيدروجين عامل مختزل قوي كما يلي :

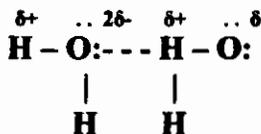


فإن الأوكسجين يتحرر من الماء فقط بواسطة عوامل مؤكسدة خارقة مثل
الفلور كما يلي :



الماء : H_2O :-

للماء صفات ممتازة كمنظف. فبالإضافة إلى ان هناك مركبات أيونية تعزي قابليات ذوبانها إلى القيم النسبية لانثالي رابطةها وانثالي تميؤها ، فإن عددًا كبيراً من مركبات قطبية - لكنها تساهمية أحياناً - ذات ميل كبير للذوبان في الماء كنتيجة لقابليتها على تكوين روابط هيدروجينية ضمنية مع جزيئات الماء كما بالشكل. والأمثلة البارزة لهذه المواد تشمل المركبات المحتوية على مجاميع الهيدروكسيل والكاربونيل والكاربوكسيل والأمين .



ماء التبلور :

يتبين لنا أن تحليل الأشعة السينية صورة واضحة لطريقة ارتباط ماء التبلور في التركيب البلوري. ورغم أن صيغة بلورات كبريتات النحاس تكتب عادة $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، فإن تحليل الأشعة السينية يشير فقط إلى أن أربعاً من جزيئات الماء ترتبط بأيون النحاس (II). ولهذا فالتمثيل الأكثر واقعية لتركيبها يعطي بواسطة الصيغة $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}_4)]^{+2} \cdot \text{SO}_4^{-2} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

وهذه الصيغة تقدم أيضاً تفسيراً معقولاً لظاهرة فقدان جزئية ماء واحدة عند تسخين الملح إلى درجة حرارة حوالي 100 مئوية، أي أن الملح يسلك كما لو كان أحادي التميؤ. يتم فقدان جزئية الماء الخامسة عند حوالي 250 درجة مئوية مما يشير إلى أنها أشد ارتباطاً في البلورة من جزيئات الماء الأربعة الأخرى .

تفاعلات الماء :

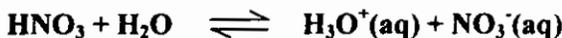
يتفاعل الماء البارد مع الفلزات ذات الفعالية العالية ، مثل K و Na و Ca بسهولة ، محررة الهيدروجين، وقلزات فعالة أخرى مثل Mg و Zn و Fe تتفاعل بصورة مباشرة مع البخار. والماء يتحلل قليلاً إلى أيوناته عندما يكون نقيًا (10^{-14} \times kw = 1 عند درجة حرارة 25 مئوية). كما يلي :



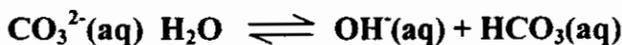
وهو في نفس الوقت حامض وقاعدة. ففي وجود قاعدة بسلك كحامض ، مثل ما يلي :



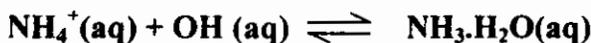
وفي وجود حامض ، يسلك كقاعدة، مثل :



وبما أن له قابلية اكتساب ومنح البروتونات، يصنف الماء كمذيب امفوتيري ونجد أن العملية العكسية **Reversible** التي يتفاعل فيها الماء مع أملاح لإعطاء المكونات الحامضية والقاعدية للملح تعرف بالتحلل المائي للملح. وهذه العملية تعتمد على ما إذا كان أحد أو كلا المكونين ضعيفاً ويتفاعل مع الماء. فمثلاً، نجد أن محلولاً مائياً لكاربونات فلز قلوي سيكون قاعدياً كما يلي :



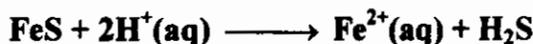
وعلى العكس ، فإن المحاليل المائية لأملاح القواعد الضعيفة والأحماض القوية، مثل كلوريد الأمونيوم ، تعطي محاليل حامضية. وفي هذه الحالة، يتفاعل أيون الأمونيوم مع أيونات OH^- الناتجة من الماء، وكذلك يتفاعل مع جزئيات الماء نفسها كما يلي :



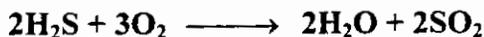
وبهذا فإن تركيز أيونات H_3O^+ في المحلول سيزيد عن تركيز أيونات OH^- . وهناك أملاح قابلة للذوبان لفلزات معينة تعاني تحللاً مائياً لتكون أيونات موجبة متمينة. ومثال ذلك هو الأيون $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ وكذلك الأيونات الموجبة المتمينة للفلزات الانتقالية، مثل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

كبريتيد الهيدروجين ، H_2S :

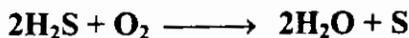
كبريتيد الهيدروجين غاز سام عديم اللون، وذو رائحة مميزة شبيهة برائحة البيض الفاسد. وعند الظروف القياسية فإن حجماً واحداً من الماء يذيب 4.7 حجماً من هذا الغاز. وعند غليان مثل هذا المحلول يطرد الغاز كلياً. ويحضر في المعمل عادة بواسطة تأثير حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك على كبريتيد الحديد (II) بجهاز يسمى جهاز كيب **Kiap's apparatus** كما يلي :



ويتفاعل كمية كبيرة من الأوكسجين ، يحترق هذا الغاز بلهب أزرق مكوناً ثاني أوكسيد الكبريت ، كما يلي :



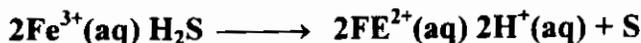
وعند تفاعل كمية صغيرة من الأوكسجين ، يترسب الكبريت كما يلي :



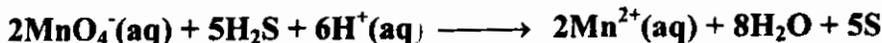
وحيث أن H_2S عامل مختزل قوي جدًا، فهو يختزل حامض الكبريتيك المركز إلى ثاني أوكسيد الكبريت والكبريت ، كما يلي :



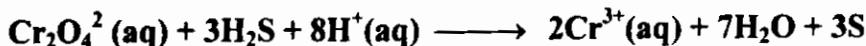
ويختزل أيونات الحديد (III) إلى أيونات الحديد (II) كما يلي :



وفي المحلول الحامضي تختزل أيونات البرمنجنات (VII) ذات اللون البنفسجي إلى أيونات المنجنيز (II) ذات اللون الوردي الشاحب كما يلي:



وتختزل أيونات ثنائي كرومات (VI) ذات اللون البرتقالي إلى أيونات الكروم (III) ذات اللون الأخضر :

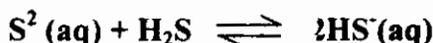
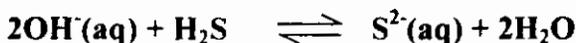


وبصورة مشابهة تختزل أيونات الكرومات (VI) ذات اللون الأصفر بواسطة كبريتيد الهيدروجين إلى أيونات الكروم (III) من خلال تكوين مركب لأيونات ثنائي كرومات (VI) .

والمحاليل المائية لكبريتيد الهيدروجين تعمل كحامض ثنائي القاعدية
ضعيف، يتحلل بمرحلتين ، كما يلي :



وعند امتصاصه في القلويات يكون الكبريتيدات، S^{2-} ، وكبريتيدات
الهيدروجين، HS^- ، كما يلي :



ويمكن الاستدلال على وجود الغاز من تأثيره على ورقة خلات الرصاص
أو نترات الرصاص (II)، والتي تسود نتيجة تكوين الكبريتيد ، أو بواسطة إنتاج
تلوين وردي في محلول قلوي من مادة صوديوم خماسي سيانونتروزيل
حديدات (II) (صوديوم نتروبروسيد) .

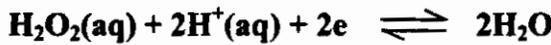
تطبيق كبريتيد الهيدروجين في التحليل الوصفي:

يستعمل كبريتيد الهيدروجين في التحلل اللاعضوي الوصفي تحت شروط
معينة، لترسيب كبريتيدات الفلزات غير القابلة للذوبان، والتي لعدد منها ألوان
مميزة. ففي المجموعة الثانية ذات الطرق التحليلية البسيطة، تفصل الأيونات Hg^{+2}
و Bi^{+3} و Cu^{+2} و As^{+2} و Sb^{+2} و Pb^{+2} في الأوساط الحامضية بشكل
كبريتيدات غير القابلة للذوبان .

والغرض من استعمال تركيز عال من البروتونات هو الحد من تحلل
كبريتيد الهيدروجين وبالنتيجة خفض تركيز أيون الكبريتيد لكي تترسب أقل
الكبريتيدات قابلة للذوبان فقط .

وتعجل عملية التجزؤ بواسطة الضوء وعدد من العوامل المساعدة المختلفة، التي تشمل عددًا من مساحيق الفلزات (مثل Cu و Fe و Au و Ag و Pt) ، والقلويات، وبعض أوكسيدات الفلزات (مثل MnO₂ و PbO₂)، ومركبات عضوية معينة .

ويستطيع بيروكسيد الهيدروجين أن يسلك كعمل مؤكسد وكعامل مختزل. وتزداد قابليته التأكسدية في المحلول الحامضي بواسطة التفاعل كما يلي :



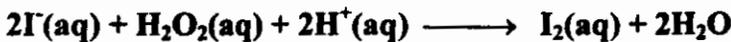
وكعامل مؤكسد ، يحول كبريتيد الرصاص (II) إلى كبريتات الرصاص (II) البيضاء ، كما يلي :



ويؤكسد أملاح الحديد (II) إلى أملاح الحديد (III)، كما يلي :



وكذلك أيونات الأيوديد إلى اليود ، كما يلي :



كما أن تأثير التأكسد المعتدل يجعله ملائمًا لقصر الشعر، كما يجعله مادة مطهرة معتدلة. كما أن صفاته الاختزالية تتفق مع المعادلة الأيونية الجزئية التالية :

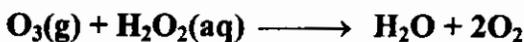


وبعض التفاعلات التي تتضمن بيروكسيد الهيدروجين كعامل مختزل تشمل :

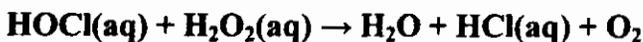
اختزال أوكسيد الفضة (I) إلى الفضة كما يلي :



وكذلك اختزال والأوزان إلى الأوكسجين كما يلي :

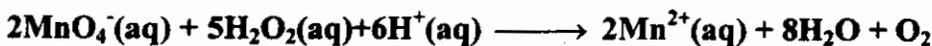


وأيضًا ماء الكلور (حامض الهيبوكلوروز) إلى حامض الهيدروكلوريك كما يلي :



كما أن أيون البرمنجنات (VII) المحمض يختزل إلى أيون المنجنيز (II)

كما يلي :



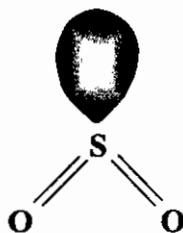
2- الأوكسيدات والأحماض الأوكسجينية :

تكون عناصر المجموعة السادسة بضع سلاسل من أوكسيدات منها ثنائي الأوكسيدات وثلاثي الأوكسيدات ، وتلك العائدة للكبريت، هي الأكثر شيوعًا بخاصة. كما بالجدول التالي :

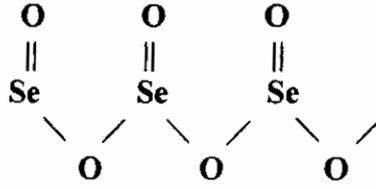
ونجد أن ثنائي الأوكسيدات SO_2 و SeO_2 و TeO_2 يمكن الحصول عليها جميعًا بواسطة احتراق العنصر في الهواء .

أوكسيدات الكبريت	أوكسيدات السيلينيوم	أوكسيدات التلوريوم	أوكسيدات البولونيوم
S_2O	—	—	—
—	(SeO)	TeO	PoO
S_2O_3	—	—	—
SO_2	SeO ₂	TeO ₂	PoP ₂
SO_3	SeO ₃	TeO ₃	—
SO_4	—	—	—

وثنائي أوكسيد الكبريت غاز عديم اللون ذو رائحة حادة حيث درجة الغليان 10- مئوية ، ويوجد كجزئيات محددة ، حتى في الحالة الصلبة . والجزئية زاوية من حيث الشكل وتمتلك من حيث التأثير رابطتي كبريت - أوكسجين مزدوجين (باستغلال مدارات الكبريت d لهذا الغرض) ، كما بالشكل التالي .



ولقد وجد أن كلاً من ثنائي أوكسيد السيلينيوم، وثنائي أوكسيد التلوريوم (يوجد بهيئتين) ، TeO_2 ، كلاهما مادة صلبة عديمة اللون، ولكن بينما يوجد S_2O_2 بهيئة سلسلة تساهمية غير محدودة كما في الشكل التالي :

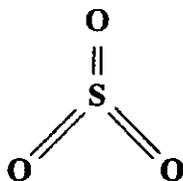


فإن للأوكسيد TeO_2 مركب أيوني أكثر، وللأوكسيد PoO_2 هيئتان أيونيتان بفضة سائدة وهما الهيئة الرباعية وهي حمراء والهيئة ذات الشكل المكعبي مركزي الوجه وهي صفراء .

وتبين إن SO_2 قابل للذوبان للغاية في الماء حيث لا يذوب منه 79.8 حجماً في حجم واحد من الماء عند الظروف القياسية، مكوناً حامض الكبريتوز، H_2SO_3 ، وهو حامض لم يمكن عزله، ويذوب SeO_2 ليكون حامض السلينوز، H_2SeO_3 ، الذي يمكن الحصول عليه بسهولة في الحالة البلورية .

ويعتبر SO_3 ذو أهمية كثيرة من ثلاثي الأوكسيدات . وهو يوجد بثلاث هيئات صلبة محددة، وهي الهيئة α - (درجة الانصهار 17 درجة مئوية، درجة الغليان 45 درجة مئوية) التي لها تركيب شبيه بالجليد ثلاثي الجزيئة حلقي، وهيئة β - ، التي لها تركيب سلسلي لولبي، وهيئة μ - ، والتي لها تركيب سلسلي متقاطع قطرياً .

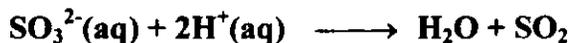
والهيئتان β و μ تتساميان بين درجتي حرارة 45 و 50 مئوية. وفي الطور البخاري يوجد أوكسيد الكبريت (VI) (ثلاثي أوكسيد الكبريت) بهيئة جزيئات محددة ذات لشكل مستوي متناظر، تتخذ نرة الكبريت فيه التهجين sp^2 ، كما في الشكل التالي :



والأوكسيد SeO_3 (درجة الانصهار 118 مئوية) والأوكسيد TeO_3 هما مادتان صلبتان بيضاوان ذاتا تركيب غير معروف، والمركب الأخير شديد الاستقرار الحراري .

ثنائي أوكسيد الكبريت، SO_2 :-

يمكن تحضير ثاني أوكسيد الكبريت في المعمل بتأثير حامض مخفف على كبريتيت :



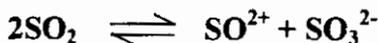
أو بواسطة تسخين مزيج من حامض الكبريتيك المركز مع خرطة النحاس



ويحضر صناعيًا كنتاج ثانوي خلال تحميص الكبريتيد ، وخاصة في صناعة حامض الكبريتيك وهو يستعمل في قصر الصوف وعجينة السورق وكمادة مطهرة أيضًا .

وتحت الضغط يساوي ثلاث ضغوط جوية عند درجة حرارة 20 مئوية ، تسهل إسالة الغاز وهو متوفر عادة للاستعمال بمقاييس صغيرة في اسطوانات فولاذية .

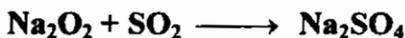
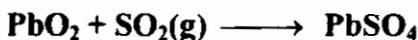
وثنائي أكسيد الكبريت السائل مذيب لامائي مفيد لعدد من المركبات مثل اليود، وأيونيد البوتاسيوم، والكبريت، وثنائي كلوريد أكسيد (ثايونيل كلوريد) ، SOCl_2 . وتأمين هذا السائل غير مؤكد ، لكنه مقترح كما يأتي :



وبوجود فحم الكوك ، الذي يعمل كعامل مساعد، يتفاعل ثنائي أكسيد الكبريت مع الكلور لتكوين كبريت ثنائي كلوريد ثنائي أكسيد (سلفوريل كلوريد) SO_2Cl_2 كما يأتي :



كما إن ثنائي أكسيدات معينة وببيروكسيدات تختزل بواسطة ثنائي أكسيد الكبريت إلى الكبريتات، مثل ما يلي :



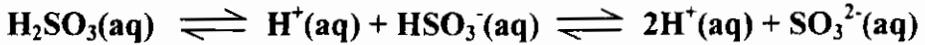
ويعمل ثاني أكسيد الكبريت أيضاً كعامل مؤكسد، يحتمل احتراق عناصر مثل المغنسيوم والبوتاسيوم والقصدير والحديد . وعند درجات حرارة فوق 1100 مئوية يحتمل أيضاً احتراق الكربون ، مثل ما يأتي :



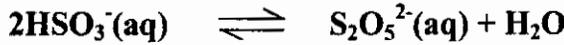
فالبوتاسيوم يعطي مزيجاً من الكبريتيت K_2SO_3 والثايوكبريتات ، $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، والقصدير والحديد يعطيان مزيجاً من الأوكسيد والكبريتيد. وبوجود الرطوبة، يقوم ثنائي أكسيد الكبريت بأكسدة كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت .

حامض الكبريتوز، H₂SO₃ :-

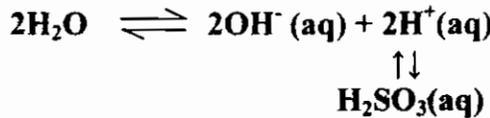
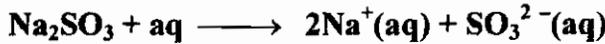
إن أغلب تفاعلات ثنائي أكسيد الكبريت تحدث في المحلول المائي، حيث تذوب فيه بسهولة مكوناً ما يسمى بحامض الكبرويتوز، رغم أن هذا الحامض لا يفصل كمادة نقية وإن أية محاولة لتخير المحلول تؤدي إلى طرد الغاز من المحلول، والمحلل يسلك كحامض ثنائي قاعدية ضعيف :



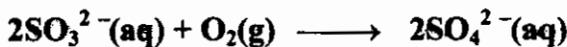
وهو يكون سلسلتين من الأملاح، وهما الكبريتيتات، SO_3^{2-} ، والكبريتيتات الحامضية، HSO_3^- . ويمكن فصل كبريتيتات العناصر القلوية كمواد صلبة، لكن الكبريتيتات الحامضية عند بلورتها تفقد الماء لتكون ثنائي كبريتات (IV) كما يلي :



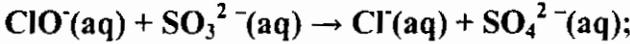
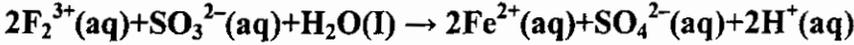
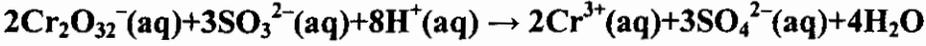
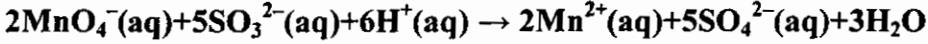
والمحاليل المائية لكبريتيتات الفلزات القلوية قاعدية التأثير كنتيجة للتحلل المائي كما يلي :



وعند التعرض لأوكسجين الجو يعاني أيون الكبريتيت تاكسداً بطيئاً إلى أيون الكبريتات كما يلي :



والنفاعلات المختزلة الأخرى لأيون الكبريتيت تشمل ما يلي :



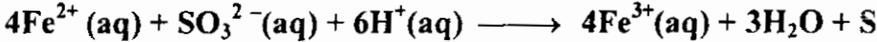
وعلى العكس ، يستطيع أيون الكبريتيت أيضًا أن يسلك كعامل مؤكسد.

فمثلًا هو يؤكسد كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت كما يلي :



وفي المحلول الحامضي القوي يؤكسد أيونات الحديد (II) إلى أيونات

الحديد (III). كما يلي :

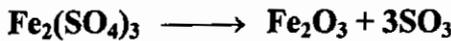


ثلاثي أوكسيد الكبريت، SO_3 :

يتم الحصول على أوكسيد الكبريت (VI) بواسطة الأوكسدة المحفزة لثنائي

أوكسيد الكبريت باستعمال الاسبستوس المبلت أو أوكسيد الفناديوم (V). ويتكون

أيضًا كبخار أبيض عند تسخين كبريتات فلزات معينة. مثل ما يلي:



وهو حامض لويس قوي بصورة استثنائية ، ويدخن في الهواء الرطب

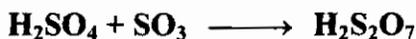
ويتفاعل بحدوث انفجار مع الماء ليكون حامض الكبريتيك حيث يعتبر هذا الأوكسيد

اندریڈا لحمض الكبریتك. كما ىلى :

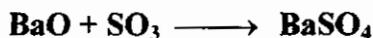


وینفاعل مع حامض الكبریتك المركز لكون ثنائي حامض الكبریتك

(VI) أو ما ىسمى بحامض الكبریتك الداخن، $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. كما ىلى :



وینتد مع الأوكسیدات القاعدية بعملية طاردة للحرارة مكوناً الكبریتات كما ىلى :



وهو ىسلك أيضاً كعامل مؤكسد، فهو مثلاً ىطرد البروم من برومید

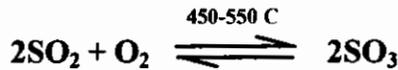
الهیدروجین .



حامض الكبریتك، H_2SO_4 :

إن حامض الكبریتك هو أكثر أحماض الكبریت أهمية من الناحية التجاریة وإن حوالي 85% من إنتاج هذا الحامض ىصنع بطريقة التماس. والكبریت (المازدة الأولية الرئیسية) أو خام آخر ىحتوي على الكبریت مثل انهایدرايت **anhydrite** أو بیرايت **pyrites** حیث ىحمص في الهواء لإنتاج ثنائي أوكسید الكبریت. ویمرر هذا فوق عامل مساعد عند درجة حرارة 450-550 مئوية. ولقد توقف في الوقت حاضر استعمال البلاطین أو خماسي أوكسید الفنادیوم (V) كعامل مساعد .

والعامل المساعد في الوقت الحاضر هو الفناديوم "المعزز" (promoted) وهو عبارة عن حبيبات من السليكا مغطاة بغشاء رقيق من بيروكبريتات الكيل فلز **alkylmetal pyrosulphate** يوجد فيها بعض من فضائل أيونية تضم الفناديوم. وحالة تأكسد الفناديوم هي +4 أو +5 وذلك اعتمادًا على تركيب مكونات الغاز ودرجة الحرارة، وإنه مقترح بأن الأيون الذي يحمل ذرات الفناديوم هو معقد أيوني يشمل أيونات البيروكبريتات السالبة بالحالة السائلة كما يلي :



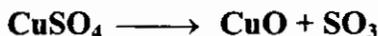
وبما أن التفاعل عكسي طارد للحرارة، فإن كفاءة تحويل ثنائي أكسيد الكبريت إلى أكسيد الكبريت إلى أكسيد الكبريت (VI) تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة .

وبعد التبريد يمتص أكسيد الكبريت (VI) الناتج بواسطة حامض الكبريتيك نو التركيز 98% لتكوين ثنائي حامض الكبريتيك (VI) والذي يخفف بعد ذلك بالماء ليعطي حامضًا تركيزه 98% كما يلي :



ووجد أن الحامض المركز يسلك أيضًا كعامل مؤكسد، وخاصة عندما يكون ساخناً، يؤكسد عددًا من اللافلزات إلى أكسيداتها أو إلى أحماضها الأوكسجينية ، مثل الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون، والكبريت إلى ثنائي أكسيد الكبريت ، والفسفور إلى حامض الفوسفوريك (V). ويؤكسد أيضًا فلزات معينة مثل **Al** و **Zn** و **Cu** و **Ag** و **Hg** إلى كبريتاتها ، محررًا ثنائي أكسيد الكبريت في هذه العملية .

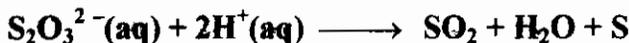
ومع ذلك ، فالحامض المخفف هو حامض ثنائي القاعدة قوي نموذجي ، يكون سلسلتين من الأملاح، وهما الكبريتات العادية والكبريتات الحامضية ، وباستثناء بعض كبريتات الفلزات القلوية الأرضية، وكبريتات الرصاص (II)، فإن أغلب مركبات الكبريتات العادية جيدة الذوبان في الماء. ورغم أن كبريتات فلزات المجموعتين I و II مستقرة نحو الحرارة، فإن أغلب كبريتات الفلزات الأخرى تتجزأ ، مثل :



ومن الأيونات السالبة الأخرى المحتوية على الكبريت، لعل أيون الثايوكبريتات ، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ يعتبر من أكثرها معرفة وهو يستعمل عادة في هيئة ثايوكبريتات الصوديوم، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. وهذا المركب جيد الذوبان جدًا في الماء وهو يستعمل في التحليل الحجمي في تقدير اليود كميًا . كما يلي :



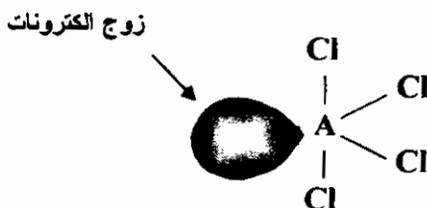
وهو معروف جيدًا لدى المصورين، الذين يستخدمونه كمادة مثبتة (بلورات الهايبو) لإذابة هاليدات الفضة غير المتأثرة وذلك بتكوين المعقد الأيوني $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$. وثمة تفاعل مهم آخر يتضمن أيون الثايوكبريتات وهو التفاعل مع حامض مخفف، وهذا تفاعل يستعمل بصورة واسعة في الدراسات الأولية لمعدلات التفاعلات كما يلي :



الهاليدات :

الهاليدات AX و AX_2 و A_2X_2 يمكن الحصول عليها جميعًا بواسطة التحضير المباشر للعناصر. ولها تركيب جزيئية تساهمية، وهي فعالة كيميائيًا ، تتحلل مائيًا بواسطة الماء. للمركب S_2Cl_2 تركيب ثنائي السطح مشابه لتركيب H_2O_2 .

ويشير الدليل الطيفي أن للجزيئات ACl_4 تركيب ثنائي الهرم المثثي المنحرف حيث يشغل موقعًا استوائيًا واحدًا بزواج منفرد من الإلكترونات. بالشكل التالي :



وتزداد الصفة الأيونية لهذه المركبات تدريجيًا من SX_4 إلى PoX_4 . وفي الواقع أن مصهور $TeCl_4$ يوصل الكهربائية، مما يدل على وجود درجة معينة من التأين الذاتي .



كما أن المركب SCI_4 سائل عديم اللون وغير مستقر، والمركب $SeCl_4$ مادة صلبة عديمة اللون، وهو يتسامى عند درجة حرارة 196 مئوية ،

أما المركب TeCl_4 فهو مادة صلبة بيضاء ماصة للماء (درجة الانصهار 224 درجة مئوية) .

ويميل الفلور لإكساب هذه العناصر حالات التأكسد القصوى والمركبات SF_6 و SeF_6 و TeF_6 يمكن تحصيلها. وهي جميعها غازات عديمة اللون وخاملة إلى حد ما إذا ما قورنت برباعي الهاليدات. وتزداد فعاليتها مع نقصان كهروسالبية الذرات المركزية. فالمركب TeF_6 يتحلل مائياً ببطء بواسطة الماء عند درجة حرارة الغرفة ويتحول إلى حامض الثوريك ، H_6TeO_6 ، كما يلي :



"الأسئلة"

- 1- تكلم عن عناصر المجموعة السادسة من حيث :
 - أ- المدار الأخير
 - ب- حالة التأكسد
 - ج- الكهروسالبية
- 2- اشرح بالتفصيل الخواص العامة لعناصر المجموعة السادسة ؟
- 3- بين التفاعلات التي تثبت أن الأوكسجين عامل مؤكسد قوي .
- 4- اِرمِ الوحدة التركيبية الأساسية لصور تأصل الكبريت ؟
- 5- وضح بالتفصيل تركيب عناصر المجموعة السادسة؟ مبيِّنا الصفة اللافلزية والقابلية على السلسلية ؟
- 6- تكلم بالتفصيل عن هيدريدات المجموعة السادسة ؟
- 7- بين بالمعادلات فقط تفاعلات الماء ؟
- 8- أذكر الشرح تفاعلات كبريتيد الهيدروجين ؟
- 9- اشرح بالتفصيل تحضير بيروكسيد الهيدروجين وتفاعلاته ؟
- 10- تكلم عن الأوكسيدات والأحماض الأوكسجينية لعناصر المجموعة السادسة ؟
- 11- أرسِم شكلاً كلاً من SeO_2 وكذلك SO_3 ؟
- 12- وضح طرق تحضير ثنائي أوكسيد الكبريت وكذلك تفاعلاته ؟
- 13- بين بالمعادلات أهم تفاعلات حمض الكبريتوز H_2SO_3 .
- 14- تكلم بالتفصيل عن حامض الكبريتيك ؟
- 15- اشرح شرحاً وافياً مركبات الهاليدات الخاصة بالمجموعة السادسة ؟